



Europäisches Patentamt
 European Patent Office
 Office européen des brevets

Veröffentlichungsnummer: **0 533 232 A1**

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

Anmeldenummer: 92202535.8

Int. Cl.⁵: C01B 3/48, C01B 3/58

Anmeldetag: 18.08.92

Priorität: 20.09.91 DE 4131309

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
 24.03.93 Patentblatt 93/12

Benannte Vertragsstaaten:
 BE DE IT NL

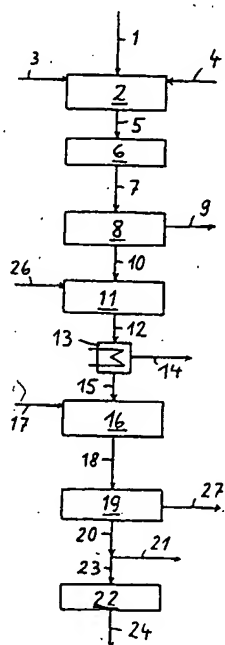
Anmelder: METALLGESELLSCHAFT
 Aktiengesellschaft

Reuterweg 14
 W-6000 Frankfurt am Main(DE)

Erfinder: Nicolai, Elisabeth
 Wilhelmstrasse 53
 W-6050 Offenbach(DE)
 Erfinder: Higman, Christopher
 Insterburgerstrasse 19
 W-6231 Schwalbach(DE)

Verfahren zur Erzeugung von Wasserstoff aus einem Rohgas aus der Vergasung fester, flüssiger oder gasförmiger Brennstoffe.

Das Rohgas (10), das H₂, CO und CO₂ enthält, wird einer Hochtemperatur-Konvertierung (11) bei Drücken im Bereich von 10 bis 100 bar und Temperaturen im Bereich von 300 bis 550 °C unterzogen. Man erhält ein H₂-reiches Gasgemisch (12) mit einer Temperatur von 300 bis 450 °C und einem CO-Gehalt, trocken gerechnet, von höchstens 5 Vol.%. Dieses Gasgemisch wird durch eine Oxidationszone (16) zur selektiven katalytischen Oxidation des Kohlenmonoxids geleitet, aus dem aus der Oxidationszone abgezogenen Gas wird CO₂ entfernt (19). Man erhält ein H₂-Produktgas mit einem CO-Gehalt, trocken gerechnet, von höchstens 3 Vol.%. Zur Feinreinigung kann das H₂-Produktgas durch eine katalytische Methanisierung (22) geleitet werden.



Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Erzeugen von Wasserstoff aus einem H_2 , CO und CO_2 enthaltenden Rohgas.

In Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5. Aufl., Band A12, S. 289-291 ist die Herstellung von Wasserstoff beschrieben, wobei man von schweren Rückstandsölen ausgeht, die durch partielle Oxidation zu einem Wasserstoff und Kohlenoxide enthaltenden Rohgas vergast werden. Beim bekannten Verfahren folgt eine Tieftemperaturwäsche mit Methanol zur Entfernung von Schwefelverbindungen, eine CO-Konvertierung und eine erneute Tieftemperatur-Wäsche zum Entfernen von CO_2 . Für die Feinreinigung des wasserstoffreichen Gases wird das Verfahren der Druckwechsel-Adsorption vorgeschlagen.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, auf möglichst einfache und kostengünstige Weise Wasserstoff zu erzeugen, der für verschiedene großtechnische Anwendungen, z.B. in Raffinerien, eine ausreichende Reinheit besitzt und mit relativ hohem Druck zur Verfügung gestellt werden kann. Erfindungsgemäß wird dies dadurch erreicht, daß man das Rohgas einer Hochtemperatur-Konvertierung bei Drücken im Bereich von 10 bis 100 bar und Temperaturen im Bereich von 300 bis 550 °C unterwirft und aus der Hochtemperatur-Konvertierung ein H_2 -reiches, CO_2 enthaltendes Gasgemisch mit einer Temperatur von 300 bis 450 °C und einem CO-Gehalt, trocken gerechnet, von höchstens 5 Vol.% abzieht, daß man das Gasgemisch durch eine Oxidationszone zur selektiven katalytischen Oxidation des Kohlenmonoxids leitet und aus dem aus der Oxidationszone abgezogenen Gas CO_2 entfernt, wobei ein H_2 -Produktgas mit einem CO-Gehalt, trocken gerechnet, von höchstens 3 Vol.% entsteht. Vorzugsweise erhält man nach der Oxidationszone und der CO_2 -Entfernung ein H_2 -Produktgas, dessen CO-Gehalt, trocken gerechnet, höchstens 1 Vol.% beträgt.

Für die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens ist es wichtig, daß man in der Konvertierung bei hohen Drücken und mit ausreichendem Abstand vom Wasserdampf-Taupunkt arbeitet. Man verwendet dort einen unempfindlichen Katalysator, z.B. einen Eisenkatalysator, und läßt einen relativ hohen CO-Gehalt im aus der Konvertierung abgezogenen Gas zu. In der nachfolgenden Oxidationszone wird dieses CO durch selektive katalytische Oxidation weitgehend entfernt.

Die selektive katalytische Oxidation von CO zu CO_2 in Gegenwart von Wasserstoff ist an sich bekannt und in den US-Patenten 3 631 073 und 4 238 468 sowie im GB-Patent 1 555 826 und in der deutschen Auslegeschrift 15 67 492 beschrieben. Sie kann vorteilhafterweise bei relativ hohen Drücken im Bereich von 10 bis 100 bar betrieben werden.

Die Erzeugung des Rohgases, das H_2 , CO und CO_2 enthält, erfolgt auf an sich bekannte Weise. Als Ausgangsmaterial können feste, flüssige oder gasförmige Brennstoffe verwendet werden, die man in Gegenwart von Sauerstoff und Wasserdampf vergast, wobei die für die Vergasung notwendige Wärme durch partielle Oxidation aufgebracht wird. Verwendbare Brennstoffe sind z.B. Kohle, Schweröl, Naphtha oder auch methanhaltige Gasgemische. Falls das Rohgas Schwefelverbindungen enthält, wird es zweckmäßigerweise vor der Hochtemperatur-Konvertierung einer Entschwefelungswäsche unterzogen. Hierfür gibt es bekannte Verfahren, die mit physikalisch oder chemisch wirkenden Waschmitteln arbeiten, z.B. mit Methanol, N-Methyl-Pyrrolidon (NMP) oder Monoethanolamin (MEA). Eine solche oder ähnliche Wäsche kann auch für die Entfernung des CO_2 im Anschluß an die selektive katalytische Oxidationszone eingesetzt werden. Da auch die Wäschen zum Entfernen von Schwefelverbindungen oder CO_2 bei hohen Drücken im Bereich von 10 bis 100 bar betrieben werden können, läßt sich Wasserstoff erzeugen, der mit hohem Druck von 10 bis 100 bar zur Verfügung gestellt werden kann.

Weitere Einzelheiten der Erfindung werden mit Hilfe der Zeichnung erläutert.

Durch die Leitung (1) werden der Vergasung (2) feste, flüssige oder gasförmige Brennstoffe zugeführt, die mit Sauerstoff aus der Leitung (3) und Wasserdampf aus der Leitung (4) vergast werden. Das Rohgas der Leitung (5) wird zunächst einer Grobreinigung (6) unterworfen, um Feststoffe und z.B. auch Teer zu entfernen. Das in der Leitung (7) abgezogene, grob gereinigte Rohgas wird einer Entschwefelung (8) aufgegeben, in welcher man Schwefelverbindungen, insbesondere H_2S und COS, praktisch vollständig entfernt. Das dabei entstehende H_2S -reiche Abgas kann man in der Leitung (9) z.B. zu einer nicht dargestellten Clausanlage führen, in welcher Elementarschwefel erzeugt wird.

Das entschwefelte Rohgas, das nun noch vor allem aus H_2 , CO und CO_2 besteht, wird in der Leitung (10) abgezogen und zu einer Hochtemperatur-Konvertierung (11) geleitet. In der Konvertierung (11) wird $CO + H_2O$ zu $CO_2 + H_2$ umgesetzt, der nötige Wasserdampf wird durch die Leitung (26) zugeführt. Die Konvertierung arbeitet bei Drücken im Bereich von 10 bis 100 bar und vorzugsweise 20 bis 80 bar sowie bei Temperaturen im Bereich von 300 bis 550 °C. Es empfiehlt sich, Eisenkatalysatoren zu verwenden, die auch bei hohen Drücken beständig sind. Man kann die Konvertierung in an sich bekannter Weise zweistufig durchführen, wobei man aus der ersten Stufe ein Gasgemisch mit Temperaturen von 450 bis 550 °C abzieht, in der zweiten Stufe bei niedrigeren Temperaturen arbeitet und aus der zweiten Stufe ein Gasgemisch mit Temperaturen von 300 bis 400 °C abzieht. Wichtig ist hierbei, daß man die Konvertierung

einfach und kostengünstig durchführen kann, da man einen möglichst niedrigen CO-Gehalt im konvertierten Gas nicht anstreben muß. Deshalb kann man auch auf empfindliche Katalysatoren (z.B. Cu-Katalysatoren) verzichten.

Aus der Hochtemperatur-Konvertierung (11) erhält man ein H₂-reiches, CO₂ enthaltendes Gasgemisch in der Leitung (12), dessen CO-Gehalt, trocken gerechnet, höchstens 5 Vol.% und zumeist höchstens 3 Vol.% beträgt. Das konvertierte Gas wird durch einen Kühler (13) geleitet, wobei man gebildetes Kondensat durch die Leitung (14) entfernt. Für die Kühlung kann z.B. ein an sich bekanntes Kühler-Sättiger-System Verwendung finden (vgl. die bereits erwähnte Ullmann's Encyclopedia, Band A12, S. 291). Das gekühlte Gas wird durch die Leitung (15) einer Oxidationszone (16) zugeführt, in welcher man durch selektive katalytische Oxidation CO in CO₂ umwandelt, ohne dabei gleichzeitig in nennenswerter Menge Wasserstoff zu Wasser zu oxidieren. Für die Oxidation des CO gibt man Sauerstoff durch die Leitung (17) in etwa stöchiometrischer Menge zu.

Das wasserstoffreiche Gas, das man in der Leitung (18) aus der Oxidationszone (16) abzieht, unterzieht man einer CO₂-Entfernung (19) und erhält in der Leitung (20) ein H₂-Produktgas mit einem CO-Gehalt, trocken gerechnet, von höchstens 3 Vol.% und zumeist höchstens 1 Vol.%. Ausgewaschenes CO₂ zieht in der Leitung (27) ab. Das H₂-Produktgas besitzt für viele Anwendungsfälle bereits eine ausreichende Reinheit und kann in der Leitung (21) abgezogen werden. Sollte der CO-Gehalt im Gas der Leitung (20) noch weiter reduziert werden, ist eine Methanisierung (22) zweckmäßig, der man das Gas ganz oder teilweise durch die Leitung (23) zuführt. In der Methanisierung (22) werden in an sich bekannter Weise bei Temperaturen von 200 bis 500 °C z.B. an einem Nickelkatalysator Kohlenmonoxid und Wasserstoff zu Methan umgewandelt. Man erhält so in der Leitung (24) praktisch CO-freien Wasserstoff, der einen geringen Methangehalt von höchstens 2 Vol.% und zumeist weniger als 1 Vol.% aufweist. Da man auch in der Methanisierung bei Drücken im Bereich von 10 bis 100 bar arbeiten kann, steht in den Leitungen (21) und (24) Wasserstoff mit 10 bis 100 bar und z.B. mit mindestens 20 bar zur Verfügung.

Beispiel

Es wird von einem Rohgas aus der partiellen Oxidation von Raffinerierückständen ausgegangen, das bereits grob gereinigt ist. Die Weiterverarbeitung erfolgt nach dem Verfahrensschema der Zeichnung, wobei Einzelheiten teilweise berechnet werden. In der Entschwefelung (8) und der CO₂-Entfernung (19) wird mit Methanol als Waschmittel gearbeitet. Die Hochtemperatur-Konvertierung (11) ist zweistufig ausgebildet und benutzt in beiden Stufen Eisenkatalysatoren. Das Gas der Leitung (20) wird vollständig durch eine Methanisierung (22) mit einem Ni-Katalysator geführt.

In der nachfolgenden Tabelle sind die Mengen der Gaskomponenten in den verschiedenen Leitungen in kmol/h, der Druck in bar und die Temperatur in °C angegeben.

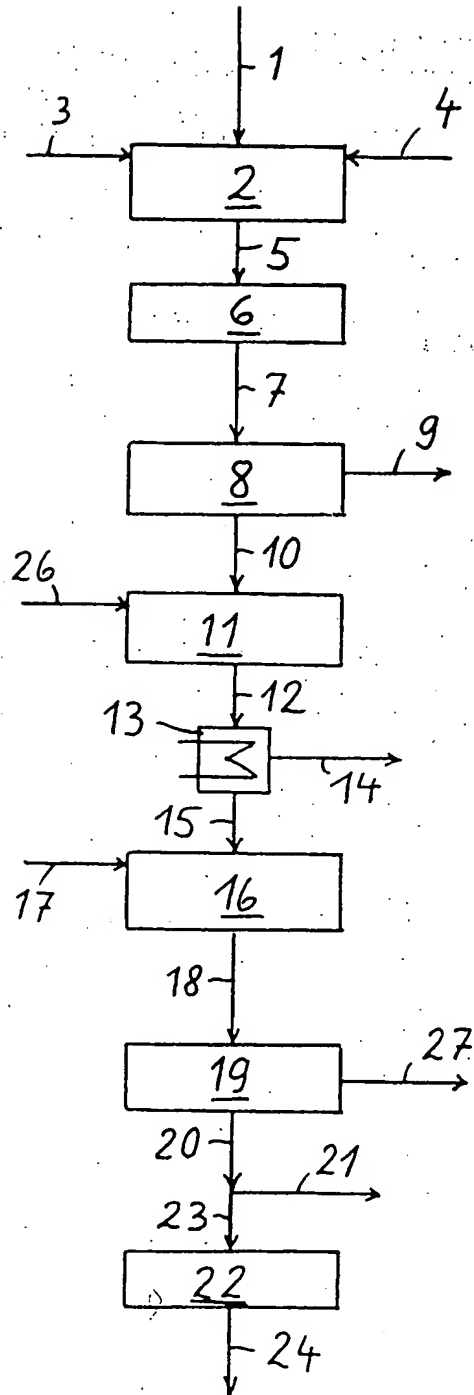
Leitung	7	10	15	18	20	24
CO ₂	403	279	6918	7411	13	kleiner 10 ppm
CO	7153	7153	514	21	20	kleiner 10 ppm
H ₂	6368	6368	13007	13007	12744	12632
CH ₄	38	38	38	38	37	70
N ₂	19	19	19	19	19	19
Ar	13	13	13	13	13	13
H ₂ S	56	-	-	-	-	-
COS	2	-	-	-	-	-
Druck	57,5	53,6	51,8	50,8	48,5	47,0
Temp.	40	20	40	40	20	40

Patentansprüche

- Verfahren zum Erzeugen von Wasserstoff aus einem H₂, CO und CO₂ enthaltenden Rohgas, dadurch gekennzeichnet, daß man das Rohgas einer Hochtemperatur-Konvertierung bei Drücken im Bereich von 10 bis 100 bar und Temperaturen im Bereich von 300 bis 550 °C unterwirft und aus der Hochtemperatur-Konvertierung ein H₂-reiches, CO₂ enthaltendes Gasgemisch mit einer Temperatur von 300 bis 450 °C und einem CO-Gehalt, trocken gerechnet, von höchstens 5 Vol.% abzieht, daß man das Gasgemisch durch eine Oxidationszone zur selektiven katalytischen Oxidation des Kohlenmonoxids

leitet und aus dem aus der Oxidationszone abgezogenen Gas CO_2 entfernt, wobei ein H_2 -Produktgas mit einem CO-Gehalt, trocken gerechnet, von höchstens 3 Vol.% entsteht.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man für die Kochtemperatur-Konvertierung einen Eisenkatalysator verwendet.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man das H_2 -Produktgas zur weitgehenden Entfernung von CO einer katalytischen Methanisierung unterzieht und ein H_2 -Gas mit einem Methangehalt, trocken gerechnet, von höchstens 2 Vol.% erzeugt.
4. Verfahren nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß man das Rohgas vor der Hochtemperatur-Konvertierung entschwefelt.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man das Rohgas durch Vergasen fester, flüssiger oder gasförmiger Brennstoffe erzeugt.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß man das Rohgas durch Vergasen flüssiger Kohlenwasserstoffe mit Sauerstoff und Wasserdampf erzeugt.





Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 92 20 2535

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
D,X	GB-A-2 028 786 (ENGELHARD MINERALS & CHEMICALS CORPORATION) * Seite 1, Zeile 9 - Zeile 30 * * Seite 1, Zeile 47 - Zeile 60 * * Seite 4, Zeile 5 - Zeile 54 * * Seite 9, Zeile 56 - Seite 10, Zeile 64 * * Ansprüche 1,19; Abbildung 1 * ---	1,3,5,6	C01B3/48 C01B3/58
A	US-A-1 366 176 (H.HARGER ET AL.) 18. Januar 1921 * Seite 1, Zeile 13 - Zeile 83 * * Ansprüche * ---	1,4	
A	W.GERHARTZ (ED.) 'Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Fifth, Completely Revised Edition, Volume A2' 1985 , VCH VERLAGGESELLSCHAFT MBH , WEINHEIM, GERMANY * Ammonia, paragraph 3.4.2.1 * -----	1,2,4	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
			C01B
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 11 DEZEMBER 1992	
		Prüfer VAN DER POEL W.	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			
T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument ----- & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			

EPO FORM 1503 OL 82 (P0401)